



(6)

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

## (12) Offenlegungsschrift

(10) DE 195 16 149 A 1

(51) Int. Cl. 6:

B 32 B 27/40

C 08 L 75/04

C 08 K 5/13

C 08 K 5/15

C 08 K 5/18

C 08 K 5/3475

// B32B 27/06,27/08,

15/08,21/08,C08L

75/06,75/08,C08G

18/48,18/42,C08J

5/18,5/12,E04F

15/04,E04G 5/08

DE 195 16 149 A 1

(21) Aktenzeichen: 195 16 149.1

(22) Anmeldetag: 3. 5. 95

(23) Offenlegungstag: 7. 11. 96

(71) Anmelder:

BASF Läcke + Farben AG, 48165 Münster, DE

(74) Vertreter:

U. Fitzner und Kollegen, 40878 Ratingen

(72) Erfinder:

Dickerhof, Karlheinz, Dr., 48317 Drensteinfurt, DE;  
Prissok, Frank, Dr., 49448 Lünenförde, DE; Kiriazis,  
Leonidas, 48151 Münster, DE

(54) Schichtstoff

(57) Vorliegende Erfindung betrifft einen Schichtstoff, bestehend aus thermoplastischem, gegen ultraviolette Strahlung stabilisiertem Polyurethan auf der Basis von Diisocyanaten, kurzketigen Diolen als Kettenverlängerern und langketigen Polyether- und/oder Polyesterdiolen, mit besonderer Bevorzugung von Polytetrahydrofuran und linearen Polybutandioladispaten.

DE 195 16 149 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 09.98 802 045/184

## Beschreibung

Gegenstand der vorliegenden Anmeldung ist ein Schichtstoff auf Basis von thermoplastischen Polyurethanen, der sich insbesondere für Herstellung von Skiern, Surfplatten sowie Möbeln eignet.

Aus der EP-A-287911 sind Schichtstoffe aus fünf oder sechs Komponenten sowie ihre Verwendung zur Herstellung von Skiern, Surfplatten und Möbelbauteilen bekannt. Im einzelnen bestehen die Schichten aus einer Folie aus hoch transparentem, thermoplastischem Kunststoff, einer bei Raumtemperatur klebfreiem Polyurethanschicht, einer Farbschicht, einer Epoxidharzschicht und einem Träger- und Kernmaterial aus Polyurethanhart Schaum, Holz oder Aluminium.

Aus der FR-A-2660251 ist ebenfalls ein für Skier verwendbares Mehrschichtsystem bekannt. Unter anderem wird dort ein Dreischichtsystem, bestehend aus Polycarbonat, Polyamid und thermoplastischem Polyurethan beschrieben.

Nachteil des Standes der Technik ist, daß die bisher verwendeten Schichtstoffe nicht ausreichend stabil gegen ultraviolette Strahlung sind. Aus diesem Grunde werden die Schichtstoffe in der Regel mit einer Klarlackschicht versehen, die ein spezielles UV-Absorbersystem enthält.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es demgemäß, einen Schichtstoff zu entwickeln, der den Einsatz einer Klarlackschicht mit speziellem UV-Absorbersystem überflüssig macht.

Diese Aufgabe wird überraschend durch einen Schichtstoff, bestehend aus thermoplastischem, gegen ultraviolette Strahlung stabilisiertem Polyurethan auf der Basis von Diisocyanaten, Diolen als Kettenverlängerern, Polytetrahydrofuran und/oder linearen Polyesterdiolen gelöst.

Derartige thermoplastische Polyurethane können beispielsweise hergestellt werden nach dem Band- oder dem Extruderverfahren durch Umsetzung von

- a) organischen, vorzugsweise aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Diisocyanaten,
- b) Polyhydroxylverbindungen mit Molekulargewichten von 500 bis 8000 und
- c) Kettenverlängerungsmitteln mit mindestens zwei zerevitinoffaktiven Wasserstoffatomen mit Molekulargewichten von 60 bis 400 in Gegenwart von gegebenenfalls
- d) Katalysatoren,
- e) Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen.

Die hierfür verwendbaren Ausgangsstoffe (a) bis (c), Katalysatoren (d), Hilfsmittel und Zusatzstoffe (e) werden im folgenden näher beschrieben:

- a) Als organische Diisocyanate (a) kommen vorzugsweise aliphatische, cycloaliphatische und aromatische Diisocyanate in Betracht. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: aliphatische Diisocyanate, wie Hexamethylen-diisocyanat-1,6, Methyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5, 2-Ethyl-butylen-diisocyanat-1,4 oder Mischungen aus mindestens 2 der genannten C<sub>6</sub>-Alkylen-diisocyanate, Pentamethylen-diisocyanat-1,5 und Butylen-diisocyanat-1,4, cycloaliphatische Diisocyanate, wie Isophoron-diisocyanat, 1,4-Cyclohexan-diisocyanat, 1-Methyl-2,4- und -2,6-cyclohexan-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische, 2,4'-, 2,4- und 2,2'-Di-

cyclohexylmethan-diisocyanat sowie die entsprechenden Isomerengemische und vorzugsweise aromatische Diisocyanate, wie 2,4-Toluylendiisocyanat, Gemische aus 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat, 4,4'-, 2,4'- und 2,2-Diphenylmethan-diisocyanat, Gemische aus 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat, urethanmodifiziertes flüssiges 4,4'- und/oder 2,4'-, 4,4'Diisocyanatodiphenylethan-(1,2) und 1,5-Naphtylen-diisocyanat. Vorzugsweise verwendet werden Hexamethylen-diisocyanat-1,6, 4,4'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat, Isophoron-diisocyanat, Diphenylmethan-diisocyanat-Isomerengemische mit einem 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanatgehalt von größer als 96 Gew.-% und insbesondere 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat.

b) Als höhermolekulare Polyhydroxylverbindungen (b) mit Molekulargewichten von 500 bis 8000 eignen sich vorzugsweise Polyetherole und Polyesterole. In Betracht kommen jedoch auch hydroxylgruppenhaltige Polymere, beispielsweise Polyacetale, wie Polyoxymethylene und vor allem wasserunlösliche Formale, z. B. Polybutandiolformal und Polyhexandiolformal, und aliphatische Polycarbonate, insbesondere solche, aus Diphenylcarbonat und Hexandiol-1,6, hergestellt durch Umesterung, mit den oben genannten Molekulargewichten. Die Polyhydroxylverbindungen müssen zumindest überwiegend linear, d. h. im Sinne der Isocyanatreaktion difunktionell aufgebaut sein. Die genannten Polyhydroxylverbindungen können als Einzelkomponenten oder in Form von Mischungen zur Anwendung kommen.

Geeignete Polyetherole können hergestellt werden nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch anionische Polymerisation mit Alkalihydroxiden, wie Natrium- oder Kaliumhydroxid, oder Alkalialkoholaten, wie Natriummethylat, Natrium- oder Kaliummethylat oder Kaliumisopropylat als Katalysatoren oder durch kationische Polymerisation mit Lewis-Säuren, wie Antimonpentachlorid, Borfluorid-Etherat u. a. oder Bleicherde als Katalysatoren aus einem oder mehreren Alkylenoxiden mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest und gegebenenfalls einem Startermolekül, das 2 reaktive Wasserstoffatome gebunden enthält.

Als Alkylenoxide seien z. B. genannt: Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid, Tetrahydrofuran, 1,2- und 2,3-Butylenoxid. Vorzugsweise Anwendung finden Ethylenoxid und Mischungen aus Propylenoxid-1,2 und Ethylenoxid. Die Alkylenoxide können einzeln, alternierend nacheinander oder als Mischung verwendet werden. Als Startermolekül kommen beispielsweise in Betracht: Wasser, Aminoalkohole, wie N-Alkyl-dialkanolamine, beispielsweise N-Methyldiethanolamin und Diole, z. B. Alkandiöle oder Dialkylenglykole mit 2 bis 12 C-Atomen, vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen, wie Ethandiol, Propandiol-1,3, Butandiol-1,4 und Hexandiol-1,6. Gegebenenfalls können auch Mischungen von Startermolekülen eingesetzt werden. Geeignete Polyetherole sind ferner die hydroxylgruppenhaltigen Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofurans (Polyoxytetramethylene-glykole).

Vorzugsweise verwendet werden Polyetherole aus Propylenoxid-1,2 und Ethylenoxid, in denen mehr als 50%, vorzugsweise 60 bis 80% der OH-Gruppen primäre Hydroxylgruppen sind und bei denen zumindest ein Teil des Ethylenoxids als endständi-

ger Block angeordnet ist und insbesondere Polyoxytetramethylen-glykole.

Solche Polyesterole können erhalten werden, indem man z. B. an das Startermolekül zunächst das Propylenoxid-1,2 und daran anschließend das Ethylenoxid polymerisiert oder zunächst das gesamte Propylenoxid-1,2 im Gemisch mit einem Teil des Ethylenoxids copolymerisiert und den Rest des Ethylenoxids anschließend anpolymerisiert oder schrittweise zunächst einen Teil des Ethylenoxids, 10 dann das gesamte Propylenoxid-1,2 und dann den Rest des Ethylenoxids an das Startermolekül anpolymerisiert.

Die im wesentlichen linearen Polyesterole besitzen Molekulargewichte von 500 bis 8.000, vorzugsweise 15 600 bis 6.000 und insbesondere 800 bis 3.500. Sie können sowohl einzeln als auch in Form von Mischungen untereinander zur Anwendung kommen. Geeignete Polyesterole können beispielsweise aus Dicarbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, und mehrwertigen Alkoholen hergestellt werden. Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise in Betracht: aliphatische Dicarbonsäuren, wie Bernsteinäure, Glutarsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure und vorzugsweise Adipinsäure und aromatische Dicarbonsäuren, wie Phthalsäure, Isophthalsäure und Terephthalsäure. Die Dicarbonsäuren können einzeln oder als Gemische, z. B. in Form einer Bernstein-, Glutar- und Adipinsäuremischung, verwendet werden.

Desgleichen sind Mischungen aus aromatischen und aliphatischen Dicarbonsäuren einsetzbar. Zur Herstellung der Polyesterole kann es gegebenenfalls vorteilhaft sein, anstelle der Dicarbonsäuren die entsprechenden Dicarbonsäurederivate, wie Dicarbonsäureester mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoholrest, Dicarbonsäureanhydride oder Dicarbonsäurechloride zu verwenden. Beispiele für mehrwertige Alkohole sind Alkandiole mit 2 bis 10, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Ethandiol, Propandiol-1,3, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, Decandiol-1,10, 2,2-Dimethylpropandiol-1,3, Propandiol-1,2 und Dialkylenetherglykole wie Diethylenglykol und Dipropylenglykol. Je nach den gewünschten Eigenschaften können die mehrwertigen Alkohole allein oder gegebenenfalls in Mischungen untereinander verwendet werden.

Geeignet sind ferner Ester der Kohlensäure mit den genannten Diolen, insbesondere solchen mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen, wie Butandiol-1,4 und/oder Hexandiol-1,6, Kondensationsprodukte von  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren, beispielsweise  $\alpha$ -Hydroxyacronsäure und vorzugsweise Polymerisationsprodukte von Lactonen, beispielsweise gegebenenfalls substituierten  $\epsilon$ -Caprolactonen.

Als Polyesterole vorzugsweise verwendet werden Alkandiopolypolyadipate mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen im Alkylenrest, wie z. B. Ehandiol-polyadipate, 1,4-Butandiol-polyadipate, Ehandiol-butandiol-1,4-polyadipate, 1,6-Hexandiolneopentylglykol-polyadipate, Polycaprolactone und insbesondere 1,6-Hexandiol-1,4-butandiol-polyadipate.

Die Polyesterole besitzen Molekulargewichte (Gewichtsmittel) von 500 bis 6.000, vorzugsweise 800 bis 3.500.

c) Als Kettenverlängerungsmittel (c) mit Molekulargewichtigen von 60 bis 400, vorzugsweise 60 bis

300, kommen vorzugsweise Alkandiole mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 2,4 oder 6 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Ehandiol, Hexandiol-1,6, und insbesondere Butandiol-1,4 und Dialkylenether-glykole, wie z. B. Diethylenglykol und Dipropylenglykol in Betracht. Geeignet sind jedoch auch Diester der Terephthalsäure mit Alkandiolen mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Terephthal-säure-bis-ethandiol oder -butandiol-1,4, Hydroxyalkylenether des Hydrochinons, wie z. B. 1,4-Di-( $\beta$ -hydroxyethyl)-hydrochinon, (cyclo)aliphatische Diamine, wie z. B. 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan, 3,3'-Dimethyl-4,4'-diaminodicyclohexylmethan, Isophoron-diamin, Ethylendiamin, 1,2-, 1,3-Propylen-diamin, N-Methyl-propylendiamin-1,3, N,N'-Dimethylethylenediamin und aromatische Diamine, wie z. B. 2,4- und 2,6-Toluulen-diamin, 3,5-Diethyl-2,4- und 2,6-toluulen-diamin und primäre ortho-di-, -tri- und/oder -tetraalkylsubstituierte 4,4'-Diamino-diphenylmethane.

Als Kettenverlängerungsmittel finden vorzugsweise Verwendung Alkandiole mit 2 bis 6 C-Atomen im Alkylenrest, insbesondere Butandiol-1,4 und/oder Dialkylenetherglykole mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen.

Zur Einstellung von Härte- und Schmelzpunkt der thermoplastischen Polyurethane können die Aufbaukomponenten (b) und (c) in relativ breiten molaren Verhältnissen variiert werden. Bewährt haben sich molare Verhältnisse von Polyhydroxylverbindungen (b) zu Kettenverlängerungsmitteln (c) von 1 : 1 bis 1 : 12, insbesondere von 1 : 1,8 bis 1 : 6,4, wobei die Härte und der Schmelzpunkt der thermoplastischen Polyurethane mit zunehmendem Gehalt an Diolen ansteigt.

Zur Herstellung der thermoplastischen Polyurethane werden die Aufbaukomponenten (a), (b) und (c) in Gegenwart von gegebenenfalls Katalysatoren (d), Hilfsmitteln und/oder Zusatzstoffen (e) in solchen Mengen zur Reaktion gebracht, daß das Äquivalenzverhältnis von NCO-Gruppen der Diisocyanate (a) zur Summe der Hydroxylgruppen oder Hydroxyl- und Aminogruppen der Komponenten (b) und (c) 1 : 0,85 bis 1,30, vorzugsweise 1 : 0,95 bis 1 : 1,05 und insbesondere 1 : 0,98 bis 1,02 beträgt.

d) Geeignete Katalysatoren, welche insbesondere die Reaktion zwischen den NCO-Gruppen der Diisocyanate (a) und den Hydroxylgruppen der Aufbaukomponenten (b) und (c) beschleunigen, sind die nach dem Stand der Technik bekannten und üblichen tertiären Amine, wie z. B. Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethylpiperazin, 2-(Dimethylaminoethoxy)-ethanol, Diazabicyclo-(2,2,2)-octan und ähnliche sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen wie z. B. Eisen-(III)-acetylacetonat, Zinnverbindungen, z. B. Zinndiacetat, Zinndioctat, Zinndilaurat oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche. Die Katalysatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,002 bis 0,1 Teilen pro 100 Teile Polyhydroxylverbindung (b) eingesetzt.

e) Neben Katalysatoren können den Aufbaukomponenten (a) bis (c) auch Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe (e) einverlebt werden. Genannt seien beispielsweise Gleitmittel, Inhibitoren, Stabilisatoren gegen Hydrolyse, Licht, Hitze oder Verfärbung,

Farbstoffe, Pigmente, anorganische und/oder Füllstoffe, Verstärkungsmittel und Weichmacher.

Nähere Angaben über die oben genannten Hilfsmittel- und Zusatzstoffe sind der Fachliteratur, beispielsweise der Monographie von J.H. Saunders und K.C. Frisch "High Polymers", Band XVI, Polyurethane, Teil 1 und 2, Verlag Interscience Publishers 1962 bzw. 1996, dem vorgenannten Kunststoffhandbuch, Band VII, Polyurethane oder der DE-OS 29 01 774 zu entnehmen.

Wie bereits dargelegt wurde, kann das thermoplastische Polyurethan vorzugsweise nach dem Bandverfahren hergestellt werden. Im einzelnen wird beim Bandverfahren auf folgende Weise verfahren:

Die Aufbaukomponenten (a) bis (c) und gegebenenfalls (d) und/oder (e) werden bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes der Aufbaukomponenten (a) bis (c) mit Hilfe eines Mischkopfes kontinuierlich gemischt. Die Reaktionsmischung wird auf einen Träger, vorzugsweise Förderband, aufgebracht und durch eine temperierte Zone geführt. Die Reaktionstemperatur in der temperierten Zone beträgt 60 bis 200°C, vorzugsweise 100 bis 180°C und die Verweilzeit 0,05 bis 0,5 Stunden, vorzugsweise 0,1 bis 0,3 Stunden. Nach beendeter Reaktion läßt man das thermoplastische Polyurethan abkühlen und zerkleinert oder granuliert es anschließend.

Beim Extruderverfahren werden die Aufbaukomponenten (a) bis (c) und gegebenenfalls (d) und (e) einzeln oder als Gemisch in den Extruder eingeführt, bei Temperaturen von 100 bis 250°C, vorzugsweise 140 bis 220°C zur Reaktion gebracht, das erhaltene thermoplastische Polyurethan wird extrudiert, abgekühlt und granuliert.

Vorzugsweise Anwendung finden thermoplastische Polyurethane mit einer Shore A-Härte von 75 bis 98 und solche mit einer Shore D-Härte von 50 bis 85, die hergestellt werden durch Umsetzung von Polyoxytetramethylenglykol oder Alkandiol-polyadipaten mit 2 bis 6 C-Atomen im Alkylenrest, linearen aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanaten, z. B. Hexamethylen-diisocyanat-1,6 oder 4,4-Dicyclohexylmethandiisocyanat, und/oder aromatischen Diisocyanaten z. B. 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und Butandiol-1,4 im Äquivalenzverhältnis von NCO- : OH-Gruppen von 1 : 0,95 bis 1,05.

Das thermoplastische Polyurethan ist erfundungsgemäß zur Stabilisierung gegen ultraviolette Strahlung mit Antioxidanzien, vorzugsweise sterisch gehinderten Phenolen versetzt. Um den Schutz gegen ultraviolette Strahlung noch zu verbessern, können spezielle UV-Filtersubstanzen in das thermoplastische Polyurethan eingemischt werden. Vorzugsweise werden hierfür Benzotriazole verwendet.

Ferner können die thermoplastischen Urethane mit als Radikalfänger wirkenden Substanzen vermischt sein. Hierfür kommen insbesondere sterisch gehinderte Amine oder Epoxidverbindungen in Betracht.

Die Härte des erfundungsgemäß eingesetzten thermoplastischen Polyurethans hängt von dem Anwendungsbereich ab. Grundsätzlich liegt die Shore-Härte zwischen 75 A und 85 D. Für den Bereich der Beschichtung von Skiern und Surfplatten, Holzbeschichtungen, insbesondere für im Innenbereich verwendete Holzteile und Möbel kommen insbesondere 45 bis 85 D in Betracht. Für die Beschichtung von Holz werden 85 A bis

85 D bevorzugt.

In einer erfundungsgemäß bevorzugten Form wird der beschriebene Schichtstoff auf einen Träger aufgetragen. Hierbei handelt es sich vorzugsweise um Trägermaterialien aus glasfaserverstärktem Kunststoff, z. B. Polyesterharzen, aus Polyurethanhartschäumen, Holz oder Metall. Überschichtet ist das thermoplastische Polyurethan vorteilhaftweise mit einem Klarlack.

Durch die Verwendung der gegen UV-Strahlung stabilisierten Polyurethane wird der zusätzliche Schutz durch ein spezielles UV-Absorbersystem in der Klarlackschicht nicht mehr benötigt. Dies macht es möglich, nunmehr als oberste Deckschicht, hartes, hochglänzendes sehr kälteflexibles und schnittfestes Material einzusetzen. Hier sind besonders Klarlacke auf der Basis von Isocyanaten zu nennen, die eine hervorragende Haftung auf der Polyurethanoberfläche zeigen. Wahrscheinlich ist dies auf eine Ankopplung an endständigen Alkoholgruppen des Polyurethans zurückzuführen, die infolge des speziellen erfundungsgemäß verwendeten Schichtstoffes nunmehr in ausreichendem Maße zur Verfügung stehen. Weiterhin ist durch die Stabilisierung gegen UV-Strahlung auch die Verwendung von coextrudierten Materialien (besonders Polyethylen- und Polybutylen-terephthalat) möglich, die sehr gute mechanische Eigenschaften haben und einen ggf. nötigen Tiefziehprozeß positiv beeinflussen.

Für die Beschichtung des thermoplastischen Polyurethans mit Klarlack werden erfundungsgemäß vorzugsweise Überzugsmassen verwendet, die als Bindemittel hydroxylgruppenhaltige Acrylpolymerisate und aliphatische und/oder cycloaliphatische Polyisocyanate enthalten. Zusätzlich enthalten die Überzugsmassen Lösemittel. Ggf. können auch Verlaufshilfsmittel, UV-Absorber und Radikalfänger zum Einsatz kommen.

Erfundungsgemäß handelt es sich vorzugsweise um Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungsmittel. Diese bestehen aus

- 40 a) einer oder mehreren Polyisocyanatkomponenten, vorzugsweise zwei verschiedenen Polyisocyanaten,
- b) einer oder mehreren Polyhydroxylverbindungen mit Hydroxylgruppengehalten von 0,1 bis 10 Gew.-% (= OH/Zahl von 3,3 bis 330), vorzugsweise 1 bis 6 Gew.-% (= OH/Zahl von 33 bis 198), und ggf.
- c) reaktiven Verdünnungsmitteln, d. h. niedermolekularen Polyolkomponenten mit mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktiven und Hydroxylgruppengehalten von mehr als 10 Gew.-%.

Zum Einsatz kommen können aber auch Einkomponenten-Polyurethan-Beschichtungsmittel, also Bindemittel, bei denen es sich um Isocyanat-Präpolymere mit einem NCO-Gehalt von ca. 2 bis 16 Gew.-% handelt und die beispielsweise durch Umsetzung von Di- und/oder Polyisocyanaten mit unterschüssigen Mengen an Polyhydroxylverbindungen erhalten werden.

60 Die in den erfundungsgemäßen Bindemittelgemischen vorliegende Komponente a) besteht aus mindestens einem organischen Polyisocyanat einer über 2, vorzugsweise bei 2,6 bis 6, liegenden mittleren NCO-Funktionalität. Es handelt sich um die an sich bekannten Lackpolyisocyanate auf Basis von einfachen Diisocyanaten des Molekulargewichtsbereichs 168 bis 300. Diese Lackpolyisocyanate stellen Uretdion-, Biuret-, Urethan- und/oder Isocyanuratgruppen aufweisende Modifizierungs-

produkte der einfachen Diisocyanate dar, wobei im allgemeinen nach der Modifizierungsreaktion überschüssige Mengen an Ausgangsdiisocyanaten, insbesondere durch Dünnschichtdestillation, so weit entfernt werden, daß in den Lackpolyisocyanaten höchstens 0,7, vorzugsweise höchstens 0,5 Gew.-%, an überschüssigem Ausgangsdiisocyanat vorliegt. Die als Komponente a) in den erfundungsgemäßen Bindemittelgemischen vorliegenden Lackpolyisocyanate weisen im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 8 bis 40, vorzugsweise 10 bis 32 Gew.-% auf.

Zur Herstellung der Lackpolyisocyanate geeignete Diisocyanate sind beispielsweise 2,4-Diisocyanatoluol, seine technischen Gemische mit 2,6-Diisocyanatoluol, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, seine technischen Gemische mit den 2,4'- und gegebenenfalls 2,2'-Isomeren, sowie gegebenenfalls mit seinen höheren Homologen, wie sie durch Phosgenierung von Anilin/Formaldehyd-Kondensation erhalten werden. 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan und dessen Gemische mit 2,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 1,6-Diisocyanato-hexan (HDI), 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-methyl-cyclohexan (IPDI) oder Gemische dieser Diisocyanate.

Die Herstellung der Lackpolyisocyanate aus den beispielhaft genannten Ausgangsdiisocyanaten erfolgt nach bekannten Methoden des Standes der Technik. So kann beispielsweise die Herstellung der Biuretgruppen aufweisenden Lackpolyisocyanate nach dem Verfahren der US-Patentschriften 3 124 605, 3 358 010, 3 903 126, 3 903 127 oder 3 976 622 erfolgen. Die Herstellung von erfundungsgemäß einsetzbaren Urethanpolyisocyanaten geschieht beispielsweise gemäß US-PS 3 183 112, während die Herstellung von Isocyanuratgruppen aufweisenden, erfundungsgemäß geeigneten Lackpolyisocyanaten, beispielsweise nach den Verfahren der GB-PS 1 060 430, 1 234 972, 1 506 373 oder 1 458 564 bzw. gemäß US-PS 3 394 111, US-PS 3 645 979 oder US-PS 3 919 218 erfolgt. Bei der Herstellung der Isocyanatgruppen aufweisenden Lackpolyisocyanate gemäß den letztgenannten Veröffentlichungen entstehen oftmals gleichzeitig Uretdiongruppen aufweisende Dimerisierungsprodukte, die im Gemisch mit den Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanaten als Lackpolyisocyanate erfundungsgemäß verwendbar sind.

Besonders bevorzugt werden beim erfundungsgemäßem Verfahren als Härterkomponente a) Uretdion-, Biuret-, Urethan- und/oder Isocyanuratgruppen auf Basis von (cyclo)aliphatischen Diisocyanaten eingesetzt. Besonders bevorzugt sind Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate auf Basis von HDI und Isocyanuratgruppen, sowie gegebenenfalls Uretdiongruppen aufweisende Polyisocyanate auf Basis von HDI und/oder IPDI.

Als Komponente b) finden vorzugsweise Polyacrylate Verwendung. Diese weisen gelpermeationschromatographisch unter Verwendung von Polystyrol als Standard bestimmmbare Molekulargewichte Mn innerhalb des Bereichs von 1.000 bis 100.000, vorzugsweise 1.000 bis 30.000, auf.

Erfundungsgemäß bevorzugt wird, eine Zusammensetzung aus folgenden Bestandteilen:

A) 50 bis 90 Gew. %, bezogen auf die Summe der Acrylpolymerisate eines ersten Acrylpolymerisats, mit

- einem Molekulargewicht von 800 bis 4000,
- einer Hydroxylzahl von 80 bis 180 und
- einer Glasübergangstemperatur unterhalb

— 10°C, das hergestellt worden ist aus

- a<sub>1</sub>) 75 bis 100 Gew.-% Acrylsäureestern,
- a<sub>2</sub>) 0 bis 25 Gew.-% Methacrylsäureester, wobei ein solcher Anteil der Komponenten a<sub>1</sub> und a<sub>2</sub> Hydroxyalkylacrylate bzw. Hydroxyalkylmethacrylate sind, die die Hydroxylzahl von 80 bis 180 erreicht wird,
- a<sub>3</sub>) 0 bis 15 Gew.-% Comonomeren mit aromatischen Gruppen und
- a<sub>4</sub>) 0 bis 2 Gew.-% alpha, β-ethylenisch ungesättigten Säuren, wobei die Summe der Komponenten a<sub>1</sub> bis a<sub>4</sub> 100% beträgt.

B) 10 bis 50 Gew. %, bezogen auf die Summe der Acrylpolymerisate, eines zweiten Acrylpolymerisats mit

- einem Molekulargewicht von 3000 bis 10 000,
- einer Hydroxylzahl von 40 bis 120 und
- einer Glasübergangstemperatur von -10° bis +70°, das hergestellt worden ist, aus
- b<sub>1</sub>) 0 bis 30 Gew.-% Acrylsäureestern,
- b<sub>2</sub>) 70 bis 90 Gew.-% Methacrylsäureestern, wobei ein solcher Anteil der Komponenten b<sub>1</sub> und b<sub>2</sub> Hydroxyalkylacrylate bzw. Hydroxyalkylmethacrylate sind, daß die Hydroxylzahl von 40 bis 120 erreicht wird,
- b<sub>3</sub>) 0 bis 30 Gew.-% Comonomeren mit aromatischen Gruppen und
- b<sub>4</sub>) 0 bis 3 Gew.-% alpha, β-ethylenisch ungesättigten Säuren, wobei die Summe der Komponenten b<sub>1</sub> und b<sub>4</sub> 100% beträgt, und

C) ein aliphatisches oder cycloaliphatisches Polyisocyanat oder ein Gemisch derartiger Polyisocyanate in einer solchen Menge, daß auf eine Hydroxylgruppe der Bestandteile A) und B) 0,8 bis 1,3 Isocyanatgruppen entfallen.

Das Polymerisat A wird durch radikalische Lösungspolymerisation der Monomeren a<sub>1</sub> bis a<sub>4</sub> hergestellt. Als Komponente a<sub>1</sub> können Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, i-Propyl-, n-Butyl-, i-Butyl-, sec-Butyl-, t-Butyl-, n-Pentyl-Neopentyl-, n-Hexyl-, Cyclohexyl-, n-Octyl-, 2-Ethylhexyl-, N-Dodecyl-(Lauryl), 2-Hydroxyethyl-, 4-Hydroxybutylacrylat und Hydroxypropylacrylat eingesetzt werden. Als Komponente a<sub>2</sub> sind die entsprechenden Ester der Methacrylsäure geeignet.

Es können auch bis zu 15 Gew.-%, bezogen auf die Summe aller Comonomeren, Monomere mit aromatischen Gruppen eingesetzt werden. Hier sind z. B. Styrol-, Methylstyrol oder Vinyltoluol geeignet (Komponente a<sub>3</sub>).

Als Komponenten a<sub>4</sub> können Acrylsäure und/oder Methacrylsäure bis zu einem Anteil von 2 Gew.-% mitverwendet werden. Die Polymerisation wird so durchgeführt, daß das entstehende Polymerisat A ein Molekulargewicht, gemessen durch Gelpermeationschromatographie, von 800 bis 4.000 aufweist. Die Einstellung dieses Molekulargewichts kann durch geeignete Steuerung der Verfahrensparameter wie Temperatur, Menge und Art des Initiators, Konzentration und Zeit erreicht werden.

Die erfundungsgemäße Überzugsmasse enthält neben den genannten Bindemittelbestandteilen organische Lösungsmittel, z. B. Xylol, Toluol, andere Alkylbenzole, Ethylacetat, Pentylacetat, Butylacetat, Ethylglykolacetat und/oder Ketone. Weiterhin kann die Überzugsmasse

Verlaufshilfsmittel, z. B. Silikonöle und UV-Absorber und Radikalfänger, z. B. sterisch gehinderte tertiäre Amine, Benzinphenolderivate und Oxanilide, enthalten.

Die Herstellung der Polyacrylatkomponente b) erfolgt vorzugsweise in einem mehrstufigen, vorzugsweise zweistufigen Verfahren in einem Reaktionsgefäß. In den einzelnen Stufen wird nach dem allgemein bekannten Zulaufverfahren polymerisiert. Verfährt man in zwei Verfahrensstufen, erhält man Polymerisate mit bimodaler Molekulargewichtsverteilung. Die Einstellung der mittleren Molekulargewichte der in den einzelnen Stufen synthetischen Copolymerisate kann durch die gewählte Polymerisationstemperatur, Initiator, Monomerenkonzentration und durch Substanzen eingestellt werden, die als Radikalübertragungsmittel dienen. Bevorzugt wird nur die Polymerisationstemperatur und/oder die Initiator/Monomerenkonzentration variiert, wobei ganz besonders bevorzugt beide Größen gleichzeitig geändert werden.

In der ersten Stufe wird hierbei eine Comonomerenmischung und eine Initiatormischung zu einem organischen Lösemittel zudosiert. Es wird bei niedriger Temperatur und/oder niedriger Initiatorkonzentration eine Comonomerenmischung mit geringer Konzentration an ungesättigten hydroxifunktionellen Monomeren polymerisiert. Der Hydroxylgruppengehalt bezogen auf das Festharz beträgt 0,1 und 4, vorzugsweise 0,3 bis 2 Gew.-%, wobei jedoch weniger als 50 Gew.-% Hydroxylgruppen tragende Monomere, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomeren, eingesetzt werden, vorzugsweise weniger als 30%. Hierbei entsteht der hochmolekulare Anteil des Gemisches.

In einer zweiten Stufe wird in die bereits polymerisierte Polymer/Lösungsmittelmischung eine zweite in der Konzentration und/oder Zusammensetzung unterschiedliche Comonomerenzubereitung einpolymerisiert, wobei die Temperatur und/oder Initiatorkonzentration höher liegen muß als in der ersten Verfahrensstufe.

Hierbei wird eine höhere Konzentration an hydroxyfunktionellen Acrylatmonomeren eingesetzt. Der Hydroxylgruppengehalt, bezogen auf das Festharz, beträgt 0,5 bis 8 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 5 Gew.-%. Dies ergibt den niedermolekularen Anteil des Gemisches.

Selbstverständlich können die oben beschriebenen Verfahrensstufen auch in umgekehrter Weise durchlaufen werden.

Nach erfolgter Copolymerisationsreaktion können gegebenenfalls noch verbleibende Spuren leicht flüchtiger Monomeren durch "Andestillieren" des Copolymerisationsansatzes entfernt werden.

Im allgemeinen liegt die Polymerisationstemperatur innerhalb des Bereichs von 40 bis 190°C, wobei die Eigenschaften der Copolymerisate, insbesondere deren Molekulargewicht, wie bereits angedeutet, durch geeignete Wahl der Reaktionstemperatur und der Initiierungsrate des Initiators eingestellt werden. Die Halbwertszeit der eingesetzten Initiatoren sollte nicht unter einer Sekunde und nicht über einer Stunde liegen. Vorzugsweise werden Art der Initiatoren und Reaktionstemperatur so gewählt, daß die Halbwertszeit bei 1 bis 20 Min. liegt. Die Herstellung des hochmolekularen Anteils erfolgt vorzugsweise bei gleicher bis niedrigerer Temperatur im Vergleich zur Herstellung des niedermolekularen Anteils.

Die Konzentration an Initiator bzw. Initiatorgemisch kann für beide Verfahrensstufen gleich oder unterschiedlich sein. Bevorzugt wird bei der Herstellung des

Copolymerisats mit durchschnittlich höherem Molekulargewicht weniger Initiator, besonders bevorzugt weniger als die Hälfte der Menge verwendet, als für den Aufbau des Copolymerisats mit durchschnittlich niedrigem Molekulargewicht.

Zur Regelung des Molekulargewichts können zusätzlich Hilfsmittel eingesetzt werden, die als Übertragungsmittel dienen, wie beispielsweise Mercaptanverbindungen.

- 10 Zur Initiierung der radikalischen Polymerisation können Peroxidverbindungen, wie z. B. symmetrische Diacylperoxide, wie z. B. Acetyl-, Propionyl-, Butyrylperoxid, sowie Laurylperoxid, symmetrische Peroxydicarbonate, wie z. B. Diethyl-, Diisopropyl-, Dicyclohexyl-, sowie Dibenzylperoxidicarbonat, Dibenzoylperoxid und Brom-, Nitro-, Methyl oder Methoxygruppen-substituierte Benzoylperoxide, Dicumylperoxid, Cumolhydroperoxid, Di-tert.-butylerperoxid, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylphenylperacetat, tert.-Butyl-N-(phenylperoxy)carbonat, tert.-Butyl-N-(2,3- oder 4-chlorphenylperoxy)carbonat, tert.-Butylhydroperoxid, 2,2-Di-tert.-butylerperoxybutan, tert.-Amylperbenzoat, 1,3-Bis(tert.-amylperoxy)-propan und Ethyl-3,3-di-(tert.-amylperoxy)butyrat, Butanonperoxid; aliphatische Azoverbindungen, wie beispielsweise Azobisisobutyronitril und Azobiscyclohexannitril, Azo-bis-2-methylvaleronitril, 2,2'-Azo-bis-isobuttersäurealkylester oder thermolabile hochsubstituierte Ethanderivate, beispielsweise auf Basis Benzpinakol und auf Basis silylsubstituierter Ethanderivate, aber auch energiereiche Strahlung verwendet werden.

Als Monomere zur Herstellung der Copolymerisate b) in einem Einstufenverfahren kommen insbesondere

- 35 1. alkoholische Hydroxylgruppen aufweisende Monomere,
- 2. gegebenenfalls Anhydridgruppen aufweisende Monomere ohne aktive Wasserstoffatome und gegebenenfalls
- 3. weitere funktionelle Monomere

in Betracht.

Geeignete Monomere der Gruppe 1 sind insbesondere Hydroxylkylester, alpha, β-ungesättigter Carbonsäuren, insbesondere von Acrylsäure oder Methacrylsäure mit 2 bis 12, vorzugsweise 2 bis 6, Kohlenstoffatomen im Hydroxyalkylrest. Beispielhaft genannt seien 2-Hydroxyethylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, 1-Hydroxymethylethylacrylat, 2-, 3- und 4-Hydroxybutylacrylat, die isomeren Hydroxypentylacrylate, die isomeren Hydroxyhexylacrylate und die diesen Acrylaten entsprechenden Methacrylate. Die Hydroxylgruppen aufweisenden Hydroxyalkylester können sowohl primäre als auch sekundäre Hydroxylgruppen aufweisen. Grundsätzlich möglich ist auch eine Variante, derzufolge die beispielhaft genannten Hydroxylgruppen aufweisenden Monomeren ganz oder teilweise durch Modifizierungsprodukte ersetzt werden, die dadurch erhalten werden, daß die beispielhaft genannten Hydroxylalkyl(meth)acrylate einer Modifizierungsreaktion unterzogen werden. Geeignete derartige Modifizierungsreaktionen sind beispielsweise die Anlagerung von cyclischen Estern wie beispielsweise ε-Caprolacton unter ringöffnender Esterbildung oder die Anlagerung von Epoxiden wie beispielsweise Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid oder 2-Ethylhexylglycidylether im Sinne einer ringöffnenden Etherbildung. Anstelle der

Anlagerung von Epoxiden an Hydroxyalkylester der genannten Art können selbstverständlich bei deren Herstellung durch Alkoxylierung von Acrylsäure bzw. Methacrylsäure auch entsprechend höhere Mengen an Alkylenoxiden (mehr als 1 Mol Alkylenoxid pro Mol Säure) zum Einsatz gelangen, so daß unmittelbar Hydroxyl- und Ethergruppen aufweisende Ester der genannten Säuren entstehen, die dann als Monomere der Gruppe 1 zum Einsatz gelangen können. Die Verwendung von derartigen Ethergruppen oder auch zusätzliche Estergruppen aufweisenden Monomeren ist allerdings keineswegs bevorzugt. Auch die Modifizierung der unter Verwendung von unmodifizierten Hydroxylalkyl(meth)acrylaten hergestellten Copolymerisate im Sinne derartiger Anlagerungsreaktionen im Anschluß an die Herstellung der Copolymerisate ist denkbar und würde eine äquivalente Arbeitsweise zu der Verwendung von modifizierten Monomeren darstellen.

Monomere der Gruppe 2 sind insbesondere einfach olefinisch ungesättigte Verbindungen des Molekulargewichtsbereichs 53 bis 400, vorzugsweise 80 bis 220. Hierzu gehören beispielsweise Acrylsäure oder Methacrylsäure-alkylester oder -cycloalkylester mit 1 bis 18, vorzugsweise 1 bis 6, Kohlenstoffatomen im Alkyl- bzw. Cycloalkylrest wie beispielsweise Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, n-Butyl-, Isopropyl-, Isobutyl-, t-Butyl-, die isomeren Pentyl-, Hexyl-, 2-Ethylhexyl, Octyl-, Dodecyl-, Hexadecyl- oder Octadecylester der genannten Säuren, die 3,4,5-Trimethylcyclohexyl-, Isobornyl- oder Cyclohexylester der genannten Säuren, Acrylnitril, Vinylether, Methacrylnitrilvinylacetat, Vinylchlorid, Styrol, Vinyltoluol oder auch anhydridfunktionelle ungesättigte Monomere wie Itaconsäureanhydrid oder Maleinsäureanhydrid oder beliebige Gemische derartiger Monomere.

Zu den gegebenenfalls mitzuverwendenden Monomeren der Gruppe 3, die im allgemeinen in Mengen von bis zu 5,0, vorzugsweise von 0,1 bis zu 3,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht aller Monomeren mitverwendet werden, gehören beispielsweise carboxylgruppenhaltige ungesättigte Monomere wie beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure und Halbester der Malein- und Fumarsäure sowie deren Mischungen, epoxidfunktionelle ungesättigte Monomere wie Glycidylmethacrylat, Glycidylacrylat oder Umsetzungsprodukte von (i) Säuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure oder Crotonsäure mit (ii) Polyepoxiden wie beispielsweise Bisphenol-A-diglycidether.

Das als Polymerisationsmedium dienende Lösungsmittel kann beispielsweise ausgewählt sein aus der Gruppe bestehend aus Toluol, Xylool, Chlorbenzol, Butylacetat, Ethylacetat, Ethylglykolacetat, Pentylacetat, Hexylacetat, Methoxypropylacetat, Tetrahydrofuran, Dioxan, Aceton, Methylethylketon, höher substituierten Aromaten, wie z. B. Solvent Naphta®, Schwerbenzol, verschiedene Solvesso®-Typen, verschiedene Shellsol®-Typen und Deasol® sowie höhersiedenden aliphatischen und cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffe, wie z. B. verschiedenen Testbenzin, Mineralterpentinöl, Isopar®-Typen, Nappar®-Typen, Tetralin und Dekalin sowie Gemischen derartiger Lösungsmittel.

Als Lösungsmittel können in untergeordnetem Maße Reaktivverdünner und niedrigviskose Polyole mitverwendet werden, die mit den Vernetzmolekülen reagieren können.

Die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittelgemische können neben den wesentlichen Komponenten a) und b) gegebenenfalls auch noch c) reaktive Verdünner

in einer Menge von bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Komponente b), enthalten. Reaktive Verdünner sind insbesondere mehrwertige Alkohole des Molekulargewichtsbereichs 62 bis 200 wie beispielsweise Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,4-Butandiol, 2-Ethyl-1,3-hexandiol, 1,6-Hexandiol oder beliebige Gemische derartiger mehrwertiger Alkohole. Diese reaktiven Verdünner können der Komponente b) nach ihrer Herstellung oder bereits während ihrer Herstellung als Teil des Lösungsmittels einverlebt werden.

Außerdem können die Bindemittelgemische auch weitere Hilfs- und Zusatzmittel, insbesondere Lösungsmittel der bei der Herstellung der Komponente b) eingesetzten Art enthalten.

Die Mengenverhältnisse der reaktiven Komponenten (Isocyanatkomponente a) einerseits und Komponenten b) und gegebenenfalls c) andererseits werden im übrigen so bemessen, daß das NCO/OH-Äquivalentverhältnis bei 0,2 : 1 bis 5 : 1, vorzugsweise 0,7 : 1 bis 1,3 : 1, liegt

Bei der Herstellung von gebrauchsfertigen Beschichtungsmitteln unter Verwendung der erfindungsgemäßen Bindemittelgemische können diese mit weiteren aus der Polyurethanlacktechnologie üblichen Hilfs- und Zusatzmitteln vermischt werden. Hierzu gehören beispielsweise Verlaufsmittel, UV-Absorber, Radikalfänger und auf Celluloseesterbasis, Oligoalkylacrylate, Pigmente und Füllstoffe, viskositätskontrollierende Zusätze wie Betonite und Kieselsäureester, Mattierungsmittel wie beispielsweise Kieselsäure, Aluminiumsilikate und hochmolekulare Wachse oder Katalysatoren für die Isocyanat-Additionsreaktion wie beispielsweise Zinn(II)octoat oder Dimethylbenzylamin.

Die erfindungsgemäß zum Einsatz gelangenden Beschichtungsmittel zeichnen sich durch ein langes "pot life", sehr schnelle Trocknungszeiten bei Temperaturen von 10 bis 60°C, guten Verlauf sowie Farbtreue bzw. Klarheit und hervorragende mechanische Eigenschaften der mit ihnen erhaltenen Beschichtungen aus.

Die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Bindemittelgemische hergestellten Beschichtungsmittel können nach allen beliebigen Methoden der Lacktechnologie wie z. B. Spritzen, Streichen, Tauchen, Gießen oder Walzen auf beliebige Substrate wie z. B. Metalle, Holz, Mauerwerk, Beton, Glas, Keramik, Kunststoffe, Textilien oder Papier aufgetragen werden. Ein besonders bevorzugtes Substrat sind Polyurethanplatten.

Einsetzbar sind auch Polyester Polyethylen-terephthalat, Polybutylenterphthalat sowie Polyester auf Basis von Terephthalsäure, Ethylen- und Butylenglykol. Geeignet sind ferner andere Polyester auf Basis von Terephthalsäure, Isophthalsäure und Phthalsäure und verschiedener Polyole wie z. B. Polyethylenglykol, Polytetramethylenglykol und Polycaprolacton unterschiedlichen Polymerisationsgrades.

Beispiele für geeignete Handelsprodukte sind Hostaphan®, Melinex® und Hostadur®, Ultradur®, Elastotec®.

Als Beispiel für ein geeignetes Handelsprodukt auf Polyurethanbasis sei Elastollan® der Firma Elastogran GmbH genannt.

Die Verbindung der einzelnen Schichten kann mit Hilfe herkömmlicher Haftvermittler erfolgen. Es ist jedoch hervorzuheben, daß die Haftung harter Thermoplaste auf den erfindungsgemäßen thermoplastischen Polyurethanen, insbesondere auf den weichen thermoplastischen Polyurethanen hervorragend ist. Aus diesem Grunde kann erfindungsgemäß mit einer Kombination thermoplastischer Polyurethane niedrigerer und höhe-

rer Härte gearbeitet werden. Die weicheren Polyurethane dienen als Haftvermittlerschicht, während die harten Polyurethane eine gute Festigkeit und Verschleißfestigkeit garantieren.

Die Haftvermittler können auch Copolymeren, Terpolymeren, Ppropfcopolymeren und Ionomere sein, mit der Maßgabe, daß sie Carboxyl- oder Anhydridgruppen oder Gruppen, die zu Carboxylgruppen hydrolyzierbar sind, aufweisen und daß der Schmelzindex der Polymeren gemessen bei 190°C und einer Belastung von 2,16 kg zwischen 0,1 und 30 g/10 min, bevorzugt zwischen 0,2 und 25 g/10 min und besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 20 g/10 min liegt.

Geeignete Co- bzw. Terpolymere sind herstellbar durch Copolymerisation von Ethylen und alpha, β-ungesättigten Carbonsäuren wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Crotonsäure, Isocrotonsäure, Maleinsäure und Fumarsäure, den entsprechenden Anhydriden oder den entsprechenden Estern oder Halbester mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkoholrest wie z. B. Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Butyl-, Pentyl-, Hexyl-, Cyclohexyl-, Heptyl-, Octyl- und 2-Ethylhexylester der aufgeführten Säuren. Ebenfalls einsetzbar sind auch die entsprechenden Salze der aufgeführten Carbonsäuren, etwa die Natrium-, Kalium-, Lithium-, Magnesium-, Calcium-, Zink- und Ammoniumsalze. Bevorzugt eingesetzt werden die Carbonsäuren und ihre Anhydride.

Weiterhin können bei der Copolymerisation noch weitere, mit Ethylen und den ungesättigten Carbonylverbindungen copolymerisierbare Monomere eingesetzt werden. Geeignet sind beispielsweise Alphaolefine mit 3 bis 10 C-Atomen, Vinylacetat und Vinylpropionat.

Die Mengen der eingesetzten Monomeren werden dabei so gewählt, daß das entsprechende Polymer einen Carboxylgruppengehalt von 0,1 bis 30 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 20 Gew.-%, aufweist und daß der Gehalt an Ethyleneinheiten im Polymer bis zu 99,9 Gew.-%, bevorzugt zwischen 75 und 95 Gew.-%, beträgt.

Geeignete Ppropfcopolymeren sind herstellbar durch Ppropfung von mindestens einem Polymeren aus der Gruppe der Polyolefine mit bis 10 Gew.-%, bevorzugt bis zu 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren, mindestens eines Monomeren aus der Gruppe der α,β-ungesättigten Carbonsäuren, deren Anhydride, deren Estern oder Salzen in Gegenwart oder Abwesenheit von Peroxiden. Beispiele von geeigneten Polyolefinen sind die bereits bei der Beschreibung der Deckschichten dieser Beschreibung aufgeführten Polyolefine. Beispiele für geeignete Carbonylverbindungen sind die oben bei der Beschreibung der Haftvermittler auf Copolymerbasis aufgeführten Carbonylverbindungen.

Die als Haftvermittlerschicht eingesetzten Ionomeren sind herstellbar durch die bereits oben beschriebene Copolymerisation von Ethylen und ggf. weiteren Monomeren mit Salzen α,β-ungesättigter Carbonsäuren oder durch partielle Neutralisation von den bereits oben beschriebenen carboxylsäurehaltigen Co-, Ter- und Ppropfcopolymeren mit Salzen, Oxiden und Hydroxiden von Natrium, Kalium, Lithium, Magnesium, Calcium, Zink und Ammonium. Die Neutralisation kann in der Schmelze oder in der Lösung durchgeführt werden. Die Menge an basischer Verbindung wird dabei so gewählt, daß der Neutralisationsgrad des Polymers zwischen 0,1 und 99%, bevorzugt zwischen 0,1 und 75% und ganz besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 40% liegt.

Es kommen auch Haftvermittler auf Polyurethanbasis in Frage.

Sowohl die Haftvermittlerschicht als auch die thermoplastische Kunststoffsenschicht können noch übliche Additive wie z. B. innere und äußere Gleitmittel, Antiknockmittel, Stabilisatoren, Antioxidantien, Pigmente, Kristallisierungshilfsmittel und dergleichen enthalten. Diese Additive werden in den für die Herstellung, Verarbeitung, Konfektionierung und Anwendung notwendigen Mengen in Form von Pulver, Puder, Perlen oder einem direkt in dem entsprechenden Polymer eingearbeiteten Konzentrat eingesetzt. Nähere Angaben zu den üblicherweise eingesetzten Mengen und Beispiele für geeignete Additive sind beispielsweise Gächter-Müller, Kunststoffadditive, Carl-Hanser Verlag zu entnehmen. Bevorzugt werden diese Additive in die thermoplastische Kunststoffsenschicht eingearbeitet.

Die ggf. verwendeten Klebstoffe werden vorzugsweise durch Auftragen aus Lösungen oder Dispersioen in Wasser oder organischen Lösungsmitteln aufgebracht. Die Lösungen oder die Dispersioen haben in der Regel einen Klebstoffgehalt von etwa 5 bis 60 Gew.-%. Die aufgebrachte Klebstoffmenge beträgt in der Regel etwa 1 bis 10 g/m<sup>2</sup> Fläche. Besonders geeignete Klebstoffe sind die synthetischen Klebstoffe, bestehend aus thermoplastischen Harzen wie Celluloseester, Celluloseether, Alkyl- oder Acrylester, Polyamide, Polyurethane und Polyester, aus wärmehärtenden Harzen wie Epoxyharzen, Harnstoff/Formaldehydharzen, Phenol/Formaldehydharzen und Melamin-Formaldehydharzen oder aus synthetischen Kautschukken.

Zusätzlich zu den genannten Beschichtungen können erfundengemäß auch Pigmentierungen vorgenommen werden.

Es wird bevorzugt, unter dem Schichtstoff aus thermoplastischen Polyurethanen eine pigmenthaltige Schicht anzugeordnen. Bei Verwendung eines Haftvermittlers wird diese Schicht entweder unmittelbar auf dem Trägermaterial oder unmittelbar unter der Polyurethanschicht angeordnet sein.

Die in der beschriebenen Weise hergestellten Schichtstoffe eignen sich für die Beschichtung der unterschiedlichsten Materialien, vorzugsweise sind dies Kunststoffe, Holz- und Spanplatten sowie Metalle. Ein bevorzugter Anwendungsbereich liegt in der Herstellung von Sportgeräten, insbesondere von Skier und Surfbrettern. Denn in diesem Bereich ist es ganz besonders erforderlich, hartes, kälteflexibles, schnittfestes und UV-beständiges Material zum Einsatz zu bringen. Wie bereits oben beschrieben worden ist, wird die UV-Beständigkeit durch den Einsatz der Antioxidanzien und Radikalfänger in dem thermoplastischen Polyurethan erreicht. Dies weist zugleich eine gute Festigkeit und Abriebbeständigkeit auf. Auf der anderen Seite haften die thermoplastischen Polyurethane besonders gut auf anderen Thermoplasten und Duroplasten.

Die Klarlackschicht ist jedoch nicht mehr erforderlich, um die notwendige UV-Beständigkeit herzustellen. Damit ist es — wie ebenfalls oben beschrieben — nunmehr möglich, eine besonders gute Beständigkeit auf der Oberfläche des thermoplastischen Polyurethans zu erreichen. Zugleich können jetzt Decklackschichten verwendet werden, deren alleinige Aufgabe es ist, hart, hochglänzend, kälteflexibel, schnittfest und kratzbeständig zu sein.

Aufgrund dieser nunmehr erzielbaren Eigenschaften eignen sich die erfundengemäßen Schichtstoffe daher insbesondere zur Herstellung von Skiern und Surfbrettern.

Die beschriebenen Eigenschaften bedingen aber auch

die Verwendbarkeit für Beschichtungen von Hölzern für den Innen- und Außenbereich. Dies gilt insbesondere für Möbel und Möbelteile, Parkett, Paneele, Arbeitsbühnen die besonders hochglänzend, kälteflexibel, schnittfest, kratzbeständig, hart und/oder verschleißfest sein müssen. Bei Einbruch für Parkett und Arbeitsbühnen sind die Antirutscheigenschaften des Polyurethans hervorzuheben, so daß hier eine besonders gute Schritt- und Laufsicherheit erreicht wird.

Im folgenden wird die Erfindung unter Bezugnahme auf die Beispiele näher beschrieben:

#### A) Beispiele für UV-stabilisiertes Polyurethan

##### 1. Polyetherpolyurethan der Shorehärte 74 D

1000 Teile Polytetrahydrofuran MG 1000 (PTHF 1000)  
 1650 Teile 4,4'Diphenylmethandiisocyanat  
 504 Teile Butandiol-(1,4)  
 0,5% Pentaerythritl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat]

##### 2. Polyetherpolyurethan der Shorehärte 60 D

1000 Teile Polytetrahydrofuran MG 1000 (PTHF 1000)  
 1200 Teile 4,4'Diphenylmethandiisocyanat  
 342 Teile Butandiol-(1,4)  
 1% Pentaerythritl-tetrakis-[3-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat]

##### 3. Polyetherpolyurethan der Shorehärte 85 A

1000 Teile Polytetrahydrofuran mit mittlerem Molekulargewicht 1000 (PTHF 1000)  
 600 Teile 4,4'Diphenyldiisocyanat  
 126 Teile Butandiol-1,4 + 1% Antioxidans  
 Mechanische Eigenschaften:  
 Zugfestigkeit: 50 MPa (DIN 53 504)  
 Bruchdehnung: 600% (DIN 53 504)  
 Abrieb: 25 mm<sup>3</sup> (DIN 53 516)

##### 4. Polyether-Polyurethan der Shorehärte 54 D

1000 Teile PTHF 1000  
 1100 Teile Methyldiphenyldiisocyanat  
 306 Teile Butandiol-1,4 + 0,5% Antioxidans

##### 5. Polyester-Polyurethan der Shorehärte 85 A

1000 Teile Polybutandiol-1,4-hexandiol-1,6-adipatdiol MG 2000  
 425 Teile Methyldiphenyldiisocyanat  
 106 Teile Butandiol-1,4  
 10 Teile Carbodiimid

##### 6. Polyester-Polyurethan der Shorehärte 97 A

1000 Teile Polybutandiol-1,4-adipat MG 1000  
 670 Teile Methyldiphenyldiisocyanat  
 149,5 Teile Butandiol-1,4  
 10 Teile Carbodiimid als Hydrolyseschutz

##### 7. Polyester-Polyurethan

1000 Teile Polybutandiol-1,4-adipat MG 1000  
 485 Teile Methyldiphenyldiisocyanat  
 74 Teile Butandiol-1,4  
 10 Teile Carbodiimid

#### 8. Polyester-Polyurethan der Shorehärte 85 A

1000 Teile Polybutandiol-1,4-adipat MG 2500

360 Teile Methyldiphenyldiisocyanat

5 90,9 Teile Butandiol-1,4

10 Teile Carbodiimid

Die Herstellung erfolgte in den Beispielen nach dem Band- oder Extruderverfahren.

Die Stabilisierung erfolgt mit

10 0,5% 1,3,5-Triglycidylisocyanurat  
 0,5% 2-(2-Hydroxy-3,5-di-tert.amyl-phenyl)-2H-benzotriazol)

#### B) Beispiel für die Herstellung eines Klarlacks

##### 1. Herstellung eines Acrylatharzes

In einem Reaktionskessel, ausgestattet mit Monomerzulauf, Initiatorzulauf, Thermometer, Ölheizung und Rückflußkühler, werden 20,35 g Pentyacetat auf 137°C erwärmt. Hierzu werden innerhalb von 4 h und 30 min gleichmäßig 7,44 g t-Butylperethylhexanoat (Initiator) zudosiert. 15 Minuten nach Beginn der Initiatorzudosierung wird eine Monomerenmischung, bestehend aus 6,88 g Ethylhexylacrylat, 14,44 g Ethylhexylmethacrylat, 11,93 g Cyclohexylmethacrylat, 28,58 g 2-Hydroxypropylmethacrylat und 0,16 g Acrylsäure innerhalb eines Zeitraumes von 4 h gleichmäßig zugegeben. Nach Beendigung der Initiatorzugabe wird die Reaktionstemperatur noch 1 h bei 137°C gehalten, bevor auf 100°C abgekühlt wird und weitere 0,61 g t-Butylperethylhexanoat gleichmäßig über einen Zeitraum von 1 h zugegeben werden. Diese Reaktionsmischung wird so lange bei 110°C gehalten, bis der Feststoffgehalt bei ca. 72% und die Viskosität einer 50%igen Lösung einer Reaktorprobe in Solventnaphtha im Bereich von 1,0–2,5 dPa · s (Platte/Kegel-Viskosimeter) liegen. Dann wird abgekühlt und mit Pentyacetat auf einen Feststoffgehalt von 65% eingestellt.

40

##### 2. 2K-Klarlack

Zur Herstellung des Klarlackes werden 69,7 g Acrylatharz mit 1,4 g UV-Absorber (Ciba-Geigy), 1,0 g Radikalfänger (Ciba-Geigy), 0,1 g eines handelsüblichen Verlauffmittels der Firma Bayer und 0,03 g Zinnkatalysator versetzt. Mit nichtprotischen Lösemitteln wie Butylglykolacetat, Butyldiglykolacetat, Butylacetat und Solventnaphtha wird anschließend auf eine Viskosität von 23 s im DIN-A4-Becher eingestellt.

Als Härtlerlösung dient eine 65%ige Lösung in Butylacetat/Solventnaphtha (1 : 3) einer Mischung eines Polyisocyanates auf Basis Isophorondiisocyanat und eines Polyisocyanates auf Basis Hexamethylenediisocyanat (2 : 1). Der Klarlack wird mit so viel Härtlerlösung versetzt, daß ein NCO/OH-Äquivalentverhältnis von 1 : 1 resultiert.

##### C) Probenvorbehandlung

60 Mit dem UV-stabilisierten Polyurethan gemäß den Beispielen A1–8 beschichtete Proben werden vor dem Auftrag des 2K-Klarlackes mit einem Lösemittelgemisch abgewischt. In Betracht kommen z. B. Solventnaphtha, 1-Methoxypropylacetat-2, Methoxypropanol, Butylglykol und Butyldiglykolacetat oder Gemische dieser Lösemittel.

## Applikation und Trocknung

Der 2K-Klarlack wurde mit einer Fließbecherpistole (Düsenöffnung 1,2 mm; Luftdruck 4,5 bar) auf mit Polyurethan gem. Beispiel A beschichtete Proben gespritzt. Die Applikation erfolgte bei einer Lufttemperatur von 23°C. Die so beschichteten Proben wurden 10 min bei 23°C und anschließend 10 min bei 80°C abgelüftet und dann 30 min bei 130°C in einem Umluftofen eingebrannt, abgekühlt und beurteilt.

Die erhaltene Lackierung zeigt einen sehr guten Verlauf, sehr gute Kälteflexibilität, UV-Beständigkeit, Kratzbeständigkeit und vor allem eine sehr gute Haftung zum Untergrund.

(Durch die Erhöhung der Katalysatorkonzentration des 2K-Klarlackes und/oder durch den Einsatz von Acrylatharzen mit primären OH-Gruppen kann die Reaktivität des 2K-Klarlackes vom Fachmann so erhöht werden, daß raumtemperaturhärtende 2K-Klarlacke erhalten werden. Des weiteren können durch Änderungen der Lösemittelmengen des 2K-Klarlackes (= Viskositätsänderung) auch andere Applikationsverfahren wie Walzen, Rankeln, Tauchen usw. genutzt werden).

Durch Auswahl der Acrylatmonomere und/oder der Polyisocyanate kann der Fachmann sowohl die Flexibilität bzw. Härte als auch die Vernetzungsdichte des Lackfilms einstellen.

## Patentansprüche

1. Schichtstoff, bestehend aus thermoplastischem, gegen ultraviolette Strahlung stabilisiertem Polyurethan auf der Basis von Diisocyanaten, kurzkettigen Diolen als Kettenverlängerern und langkettigen Polyether- und/oder Polyesterdiolen, mit besonderer Bevorzugung von Polytetrahydrofuran und linearen Polybutandioladipaten. 30
2. Schichtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethan zur Stabilisierung gegen ultraviolette Strahlung Antioxidanzien, vorzugsweise sterisch gehinderte Phenole, enthält. 40
3. Schichtstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethan als Radikalfänger wirkende Verbindungen, vorzugsweise Amine oder Epoxide, enthält. 45
4. Schichtstoff nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethan als Filter gegen ultraviolette Strahlung wirkende Verbindungen, vorzugsweise Benztriazol, enthält. 50
5. Schichtstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethan eine Shore-A-Härte von 75 A bis 85 D aufweist. 55
6. Schichtstoff, bestehend aus
  - a) einer Schicht aus Klarlack, vorzugsweise auf Basis von Polyurethan,
  - b) ggf. einer Haftvermittlerschicht,
  - c) einer Schicht auf Basis von thermoplastischen Polyurethanen gem. einem der Ansprüche 1 bis 5,
  - d) ggf. einer Haftvermittlerschicht und
  - e) einer Trägermaterialschicht, vorzugsweise aus Polyester, Polyurethan, Holz oder Metall.
7. Schichtstoff, bestehend aus
  - a) einer Polyesterfolie,
  - b) ggf. einer Haftvermittlerschicht,
  - c) einer Schicht auf Basis von thermoplastischen Polyurethanen gem. einem der Ansprüche 1 bis 5,

d) ggf. einer Haftvermittlerschicht und  
e) einer Trägermaterialschicht, vorzugsweise aus Polyester, Polyurethan, Holz oder Metall.

8. Schichtstoff, bestehend aus
  - a) einer Schicht auf Basis von thermoplastischen Polyurethanen gem. einem der Ansprüche 1 bis 5,
  - b) ggf. einer Haftvermittlerschicht und
  - c) einer Trägermaterialschicht, vorzugsweise aus Polyester, Polyurethan, Holz oder Metall.
9. Schichtstoff nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß Schicht c) aus wenigstens zwei Schichten unterschiedlicher Härte zusammengesetzt ist, wobei die weichere Schicht als Haftvermittler dient.
10. Schichtstoff nach einem der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß unter der Schicht c) eine pigmenthaltige Schicht angeordnet ist.
11. Schichtstoff nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Klarlack gem. Schicht a) ein Zweikomponenten-Polyurethan-Beschichtungsmittel ist, bestehend aus:
  - a) einer oder mehreren Polyisocyanatkomponenten, vorzugsweise zwei unterschiedlichen Polyisocyanaten,
  - b) einer oder mehreren Polyhydroxylverbindungen mit einem Hydroxylgruppengehalt von 0,1 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 6 Gew.-%, und ggf.
  - c) reaktiven Verdünnern, vorzugsweise niedermolekularen Polyolkomponenten mit mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen und Hydroxylgruppengehalten von mehr als 10 Gew.-%.
12. Schichtstoff nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Klarlack ein 1-Komponenten-Polyurethanbeschichtungsmittel ist, bei dem es sich um Isocyanat-Präpolymere mit einem NCO-Gehalt von 2 bis 16 Gew.-% handelt und die vorzugsweise durch Umsetzung von Di- und/oder Polyisocyanaten mit unterschüssigen Mengen an Polyhydroxylverbindungen erhalten werden.
13. Verwendung der Schichtstoffe gem. einem der Ansprüche 1 bis 10, zur Herstellung von Sportgeräten, vorzugsweise Skiern und Surfbrettern sowie von Holz- und Spanplattenbeschichtungen, vorzugsweise für die Herstellung von Möbelteilen, Möbeln, Parkett, Paneele und Arbeitsbühnen.